

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

Appl. No. 09/604,097  
Doc. Ref. AD45**BLUE LIGHT EMITTING ELEMENT**

Patent Number: JP6177423  
Publication date: 1994-06-24  
Inventor(s): NAKAMURA SHUJI; others:  
Applicant(s): NICHIA CHEM IND LTD  
Requested Patent: ☐ JP6177423  
Application JP19930114541 19930517  
Priority Number(s):  
IPC Classification: H01L33/00  
EC Classification:  
Equivalents: JP2917742B2

**Abstract**

**PURPOSE:** To provide a structure which enables high light emission output of a blue light emitting element wherein a gallium nitride compound semiconductor is used.

**CONSTITUTION:** This the device is a blue light emitting element of a double hetero-structure which is provided with a gallium nitride compound semiconductor wherein an n-type  $\text{Ga}_{1-a}\text{Al}_a\text{N}$  ( $0 \leq a < 1$ ) layer 3, an n-type  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  ( $0$

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許番号

第2917742号

(45) 発行日 平成11年(1999) 7月12日

(24) 登録日 平成11年(1999) 4月23日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	義別記号	F I	
H 0 1 L 33/00		H 0 1 L 33/00	A
H 0 1 S 3/18	6 7 3	H 0 1 S 3/18	6 7 3
	6 7 7		6 7 7

請求項の数14(全 7 頁)

(21) 出願番号	特願平5-114541	(73) 特許権者	000226057 日亜化学工業株式会社 徳島県阿南市上中町岡491番地100
(22) 出願日	平成5年(1993) 5月17日	(72) 発明者	中村 修二 徳島県阿南市上中町岡491番地100 日亜化学工業株式会社内
(65) 公開番号	特開平6-177423	(72) 発明者	向井 孝志 徳島県阿南市上中町岡491番地100 日亜化学工業株式会社内
(43) 公開日	平成6年(1994) 6月24日	(74) 代理人	弁理士 豊橋 康弘 (外1名)
審査請求日	平成8年(1996) 1月31日	審査官	小原 博生
(31) 優先権主張番号	特願平4-204371		
(32) 優先日	平4(1992) 7月7日		
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		
(31) 優先権主張番号	特願平4-293843		
(32) 優先日	平4(1992) 10月6日		
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 窒化ガリウム系化合物半導体発光素子とその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】 n型窒化ガリウム系化合物半導体からなる第1の半導体層と、該第1の半導体層上に設けられ、n型不純物がドーピングされた  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  ( $0 < x < 0.5$ ) を有し、膜厚が10 Å以上0.5 μm以下の第2の半導体層と、該第2の半導体層上に設けられ、p型窒化ガリウム系化合物半導体からなる第3の半導体層とを有する窒化ガリウム系化合物半導体発光素子。

【請求項2】 前記第2の半導体層は、n型不純物がドーピングされた  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  からなる井戸層を少なくとも1層有していることを特徴とする請求項1記載の窒化ガリウム系化合物半導体発光素子。

【請求項3】 前記第2の半導体層は、 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  からなる第1層と該第1層に比較してGaに対するInの含有量の少ない  $\text{In}_y\text{Ga}_{1-y}\text{N}$  からなる

第2層とが積層されてなる量子井戸構造の多層膜を有することを特徴とする請求項1記載の窒化ガリウム系化合物半導体発光素子。

【請求項4】 前記第1の半導体層が、n型  $\text{Ga}_{1-a}\text{Al}_a\text{N}$  (ここで、 $0 \leq a < 1$ ) からなり、前記第3の半導体層が、p型  $\text{Ga}_{1-b}\text{Al}_b\text{N}$  (ここで、 $0 \leq b < 1$ ) からなることを特徴とする請求項1ないし3のいずれか1項に又は2記載の窒化ガリウム系化合物半導体発光素子。

【請求項5】 前記第2の半導体層にドーピングされるn型不純物がSiまたはGeであることを特徴とする請求項1ないし4のいずれか1項に記載の窒化ガリウム系化合物半導体発光素子。

【請求項6】 前記第1の半導体層は、基板上に成長された  $\text{Ga}_y\text{Al}_{1-y}\text{N}$  (ここで、 $0 \leq y \leq 1$ ) からなる

R007006

るハーフ層の上に成長されていることを特徴とする請求項1ないし3のいずれか1項に記載の窒化ガリウム系化合物半導体発光素子。

【請求項7】 前記第3の半導体層が、 $0.05\text{ }\mu\text{m} \sim 1.5\text{ }\mu\text{m}$ の厚さを有することを特徴とする請求項1ないし3のいずれか1項に記載の窒化ガリウム系化合物半導体発光素子。

【請求項8】 有機ガリウム化合物と窒素化合物とを包含する第1の原料ガスを用いて、n型窒化ガリウム系化合物半導体からなる第1の半導体層を気相成長させる工程、有機インジウム化合物、有機ガリウム化合物および窒素化合物を包含し、かつn型不純物源を含む第2の原料ガスを用いて、該第1の半導体層上に、該n型不純物がドーパされた $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{N}$  ( $0 < x < 0.5$ ) からなる第2の半導体層を、 $10\text{ }\text{\AA}$ 以上で $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 以下の厚さに気相成長させる工程、および、有機ガリウム化合物と窒素化合物とを包含し、かつp型不純物源を含む第3の原料ガスを用いて、該第2の半導体層上に、p型窒化ガリウム系化合物半導体からなる第3の半導体層を気相成長させる工程を包含することを特徴とする窒化ガリウム系化合物半導体発光素子の製造方法。

【請求項9】 前記第1の原料ガスが、n型不純物源をさらに含むことを特徴とする請求項8記載の製造方法。

【請求項10】 前記第1の原料ガスが、有機アルミニウム化合物をさらに含むことを特徴とする請求項8または9記載の製造方法。

【請求項11】 前記第3の原料ガスが、有機アルミニウム化合物をさらに含むことを特徴とする請求項8ないし10のいずれか1項に記載の製造方法。

【請求項12】 有機ガリウム化合物と窒素化合物とを包含する第1の原料ガスを用いて、n型窒化ガリウム系化合物半導体からなる第1の半導体層を気相成長させる工程、有機インジウム化合物、有機ガリウム化合物および窒素化合物を包含する第2の原料ガスを用いて、前記第1の半導体層上に、 $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{N}$  ( $0 < x < 0.5$ ) からなる第1層と該第1層に比較してGaに対するInの含有量の少ない $\text{In}_{1-y}\text{Ga}_y\text{N}$  からなる第2層とを交互に積層することにより、第2の半導体層を、 $10\text{ }\text{\AA}$ 以上で $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 以下の厚さに気相成長させる工程、および、有機ガリウム化合物と窒素化合物とを包含し、かつp型不純物源を含む第3の原料ガスを用いて、該第2の半導体層上に、p型窒化ガリウム系化合物半導体からなる第3の半導体層を気相成長させる工程を包含することを特徴とする窒化ガリウム系化合物半導体発光素子の製造方法。

【請求項13】 前記第1の原料ガスが、有機アルミニウム化合物をさらに含むことを特徴とする請求項12記載の製造方法。

【請求項14】 前記第3の原料ガスが、有機アルミニウム化合物をさらに含むことを特徴とする請求項12又

は13に記載の製造方法

【発明の効果な説明】

【0001】

【発明に属する技術分野】 本発明は、窒化ガリウム系化合物半導体発光素子およびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 発光ダイオード、レーザーダイオード等の半導体発光デバイスに使用される実用的な半導体材料として窒化ガリウム ( $\text{GaN}$ )、窒化インジウムガリウム ( $\text{InGaN}$ )、窒化ガリウムアルミニウム ( $\text{GaAlN}$ ) 等の窒化ガリウム系化合物半導体が注目されている。

【0003】 従来提案されている窒化ガリウム系化合物半導体を用いた発光素子として、図3に示す構造のものがよく知られている。この発光素子は、基板1上に、AlNよりなるバッファ層2と、n型 $\text{GaN}$ 層3と、p型 $\text{GaN}$ 層5とが順に積層された構造を有している。通常、基板1にはサファイアが用いられている。基板1上に設けられたAlNからなるバッファ層2は、特開昭63-188983号公報に記載されているように、その上に積層される窒化ガリウム系化合物半導体の結晶性を向上させる。n型 $\text{GaN}$ 層3は、n型不純物としてSiまたはGeがドーパされてn型となっている。p型 $\text{GaN}$ 層5は、p型不純物としてMgまたはZnがドーパされることが多いが、結晶性が悪いのでp型とはならず高抵抗なi型となっている。i型を低抵抗なp型に変換する手段として、特開平2-42770号公報には、表面に電子線照射を行う技術が開示されている。

【0004】 一般に、図3に示すホモ接合の発光素子は、発光出力が低く、実用的ではない。発光出力を増大させ、実用的な発光素子とするためには、窒化ガリウム系化合物半導体積層構造を、好ましくはシングルヘテロ、さらに好ましくはダブルヘテロ構造とする必要があることがわかった。しかしながら、窒化ガリウム系化合物半導体においては、未だp型層を用いたダブルヘテロ構造の実用的な発光素子は報告されていない。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 本発明はこのような事情を鑑みてなされたものであり、その目的とするところは、高出力な半導体発光素子を実現できる、窒化ガリウム系化合物半導体を利用した半導体発光素子と、その製造方法を提供するものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、n型不純物をドーパしたInGa<sub>x</sub>N層を発光層として用いることにより、従来は達成し得なかったダブルヘテロ構造の窒化ガリウム系化合物半導体発光素子を実現することに成功した。

【0007】 すなわち、本発明に係る窒化ガリウム系化合物半導体発光素子は、n型窒化ガリウム系化合物半導

5

はからなる第1の半導体層と、該第1の半導体層上に設けられ、n型不純物がドーピングされた $In_xGa_{1-x}N$  ( $0 < x < 0.5$ ) を有し、厚さが $10\text{Å}$ 以上で $0.5\text{μm}$ 以下の第2の半導体層と、該第2の半導体層上に設けられ、p型窒化ガリウム系化合物半導体からなる第3の半導体層とを有することを特徴とする。

【0008】また、本発明に係る窒化ガリウム系化合物半導体発光素子では、前記第2の半導体層は、n型不純物がドーピングされた $In_xGa_{1-x}N$ からなる井戸層を少なくとも1層有していることが好ましい。

【0009】また、本発明に係る窒化ガリウム系化合物半導体発光素子においては、前記第2の半導体層は、 $In_xGa_{1-x}N$ からなる第1層と該第1層に比較してGaに対するInの含有量の少ない $In_yGa_{1-y}N$ からなる第2層とが積層されてなる量子井戸構造の多層膜を有することが好ましい。

【0010】また、本発明に係る窒化ガリウム系化合物半導体発光素子において、前記第1の半導体層は、n型 $Ga_{1-a}Al_aN$  (ここで、 $0 \leq a < 1$ ) で形成することができ、前記第3の半導体層は、p型 $Ga_{1-b}Al_bN$  (ここで、 $0 \leq b < 1$ ) で形成することができ

る。

【0011】また、本発明に係る窒化ガリウム系化合物半導体発光素子において、前記第2の半導体層にドーピングされるn型不純物はSiまたはGeであることが好ましい。

【0012】さらに、本発明に係る窒化ガリウム系化合物半導体発光素子において、前記第1の半導体層は、基板上に成長させた $Ga_yAl_{1-y}N$  (ここで、 $0 \leq y \leq 1$ ) よりなるバッファ層の上に成長されていることが好ましい。これによって、前記第1の半導体層を結晶性良く形成することができる。

【0013】また、本発明に係る窒化ガリウム系化合物半導体発光素子において、前記第3の半導体層は、 $0.05\text{μm} \sim 1.5\text{μm}$ の厚さを有することが好ましい。

【0014】また、本発明に係る窒化ガリウム系化合物半導体発光素子の第1の製造方法は、有機ガリウム化合物と窒素化合物とを包含する第1の原料ガスを用いて、n型窒化ガリウム系化合物半導体からなる第1の半導体層を気相成長させる工程、有機インジウム化合物、有機ガリウム化合物および窒素化合物を包含し、かつn型不純物源を含む第2の原料ガスを用いて、該第1の半導体層上に、該n型不純物がドーピングされた $In_xGa_{1-x}N$  ( $0 < x < 0.5$ ) からなる第2の半導体層を、 $10\text{Å}$ 以上で $0.5\text{μm}$ 以下の厚さに気相成長させる工程、および、有機ガリウム化合物と窒素化合物とを包含し、かつp型不純物源を含む第3の原料ガスを用いて、該第2の半導体層上に、p型窒化ガリウム系化合物半導体からなる第3の半導体層を気相成長させる工程を包含することを特徴とする。

【0015】また、本発明に係る窒化ガリウム系化合物半導体発光素子の第1の製造方法では、前記第1の原料ガスは、n型不純物源をさらに含むことが好ましい。

【0016】また、本発明に係る窒化ガリウム系化合物半導体発光素子の第1の製造方法では、前記第1の原料ガスは、有機アルミニウム化合物をさらに含むことができる。

【0017】また、本発明に係る窒化ガリウム系化合物半導体発光素子の第1の製造方法では、前記第3の原料ガスは、有機アルミニウム化合物をさらに含むことができる。

【0018】また、本発明に係る窒化ガリウム系化合物半導体発光素子の第2の製造方法は、有機ガリウム化合物と窒素化合物とを包含する第1の原料ガスを用いて、n型窒化ガリウム系化合物半導体からなる第1の半導体層を気相成長させる工程、有機インジウム化合物、有機ガリウム化合物および窒素化合物を包含する第2の原料ガスを用いて、前記第1の半導体層上に、 $In_xGa_{1-x}N$  ( $0 < x < 0.5$ ) からなる第1層と該第1層に比較してGaに対するInの含有量の少ない $In_yGa_{1-y}N$ からなる第2層とを交互に積層することにより、第2の半導体層を、 $10\text{Å}$ 以上で $0.5\text{μm}$ 以下の厚さに気相成長させる工程、および、有機ガリウム化合物と窒素化合物とを包含し、かつp型不純物源を含む第3の原料ガスを用いて、該第2の半導体層上に、p型窒化ガリウム系化合物半導体からなる第3の半導体層を気相成長させる工程を包含することを特徴とする。

【0019】また、本発明に係る窒化ガリウム系化合物半導体発光素子の第2の製造方法では、前記第1の原料ガスは、有機アルミニウム化合物をさらに含むことができる。

【0020】また、本発明に係る窒化ガリウム系化合物半導体発光素子の第2の製造方法では、前記第3の原料ガスは、有機アルミニウム化合物をさらに含むことができる。

【0021】図1は、本発明の窒化ガリウム系化合物半導体発光素子の一構造を示すものである。この発光素子は、基板11上に、バッファ層12を介して、n型窒化ガリウム系化合物半導体からなる第1の半導体層13と、n型不純物がドーピングされたインジウムとガリウムと窒素とを含む窒化物半導体 $In_xGa_{1-x}N$  ( $0 < x < 1$ ) からなる第2の半導体層14と、p型窒化ガリウム系化合物半導体からなる第3の半導体層15とが順に積層されてなるダブルヘテロ構造の半導体積層構造を有する。この構造の発光素子において、発光層は $In_xGa_{1-x}N$ 層14であり、第1の半導体層13と、第3の半導体層15はクラッド層となっている。

【0022】基板11はサファイア、SiC、ZnO等の材料が使用できるが、通常はサファイアが用いられ

【0023】バッファ層12は $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$  ( $0 \leq x \leq 1$ )で形成することができ、通常 $0.002 \mu\text{m} \sim 0.5 \mu\text{m}$ の厚さに形成される。 $\text{GaN}$ は、 $\text{AlN}$ よりも十分に結晶性のよい窒化ガリウム系化合物半導体を積層することができるので、 $\text{GaN}$ で形成することが好ましい。この $\text{GaN}$ バッファ層の効果については本出願人が先に特願した特願平3-59840号において述べており、サファイア基板を用いた場合、従来の $\text{AlN}$ バッファ層よりも $\text{GaN}$ よりなるバッファ層の方が結晶性に優れた窒化ガリウム系化合物半導体を得られ、さらに好ましくは成長させようとする窒化ガリウム系化合物半導体と同一組成を有するバッファ層を、まずサファイア基板上に低温で成長させることにより、当該バッファ層に積層される窒化ガリウム系化合物半導体の結晶性を向上させることができる。

【0024】第1の半導体層13は、 $n$ 型 $\text{GaN}$ により、あるいはその $\text{Ga}$ の一部を $\text{Al}$ で置換した $\text{Ga}_{1-a}\text{Al}_a\text{N}$ により形成することができる。すなわち第1の半導体層13は、 $\text{Ga}_{1-a}\text{Al}_a\text{N}$  ( $0 \leq a < 1$ )で形成することができる。窒化ガリウム系化合物半導体はノンドープでも $n$ 型となる性質があるが、例えば $\text{Si}$ 、 $\text{Ge}$ 等の $n$ 型不純物をドーピングして好ましい $n$ 型としてもよい。

【0025】第3の半導体層15は、 $p$ 型 $\text{GaN}$ により、あるいはその $\text{Ga}$ の一部を $\text{Al}$ で置換した $\text{Ga}_{1-b}\text{Al}_b\text{N}$ により形成することができる。すなわち第3の半導体層15は、 $\text{Ga}_{1-b}\text{Al}_b\text{N}$  ( $0 \leq b < 1$ )で形成することができる。この第3の半導体層15は、本発明の素子の構造においては、クラッド層として作用するものであり、 $\text{Mg}$ 、 $\text{Zn}$ 等の $p$ 型不純物をドーピングしながら $\text{Ga}_{1-b}\text{Al}_b\text{N}$ 層を成長させた後、例えば本出願人が先に特願した特願平3-357046号に記載したように、 $400^\circ\text{C}$ 以上、好ましくは $600^\circ\text{C}$ 以上の温度でアニーリングを行うことにより低抵抗な $p$ 型とすることができる。また第3の半導体層15は、 $0.05 \mu\text{m} \sim 1.5 \mu\text{m}$ の厚さに形成することが好ましい。その厚さが $0.05 \mu\text{m}$ よりも薄いとクラッド層として作用しにくく、またその厚さが $1.5 \mu\text{m}$ よりも厚いと前記方法で $p$ 型層に転化されにくい傾向にある。

【0026】 $n$ 型不純物をドーピングした第2の半導体層14は、例えば、有機金属気相成長法により、 $600^\circ\text{C}$ より高い温度で、 $\text{Ga}$ 源、 $\text{In}$ 源、 $\text{N}$ 源からなる原料ガスに、 $n$ 型不純物源のガスを添加したものを、キャリアガスとして窒素を用いて、第1の半導体層13の上に成長させることができる。その場合、原料ガス中のガリウムに対するインジウムのモル比を1より多くすることが望ましい。

【0027】第2の半導体層14にドーピングする $n$ 型不純物としては $\text{Si}$ 、または $\text{Ge}$ を挙げることができる。また第2の半導体層14には $n$ 型不純物を $10^{18}/\text{cm}^3 \sim 10^{22}/\text{cm}^3$ 、好ましくは $10^{19} \sim 10^{20}/\text{cm}^3$ の量で

ドーピングすることにより、発光素子の発光出力を増大させることができる。

【0028】さらに、第2の半導体層14を形成する $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 層4の $\text{In}$ の比率、すなわち、 $x$ 値を $0 < x < 0.5$ の範囲、好ましくは $0.01 < x < 0.5$ の範囲に調整する。この場合、 $0$ より多くすることにより、 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 層4が発光層として作用し、 $0.5$ 以上になるとその発光色が黄色となる。

【0029】図2は本発明の半導体発光素子の他の構造を示す断面図である。この図が図1と異なる点は、第2の半導体層14を、組成の異なる窒化ガリウム系化合物半導体よりなる多層膜としているところである。具体的に述べると、インジウムとガリウム、および窒素を含み、かつ $n$ 型不純物がドーピングされた窒化ガリウム系化合物半導体Aと、インジウムとガリウムとの組成比が前記半導体Aと異なる組成で含まれ、かつ $n$ 型不純物がドーピングされた窒化ガリウム系化合物半導体Bよりなる多層膜で形成されている。多層膜で形成することにより第2の半導体層14が多重量子井戸構造となるため、発光素子の発光出力を向上させることができる。また、レーザダイオードにした場合ではしきい値電流を低下させることができる。

【0030】第2の半導体層14を多層膜とする場合、 $x$ 値が $0 < x < 0.5$ の範囲で、 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 層4を $x$ 値の異なる多層膜とすることが好ましい。

【0031】第2の半導体層14は $10$ オングストロームないし $0.5 \mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $0.01 \mu\text{m} \sim 0.1 \mu\text{m}$ の厚さで形成することが望ましい。また、多層膜とした場合においても、その総膜厚を前記範囲内に調整する方が望ましい。その厚さが、 $10$ オングストロームより薄い、または $0.5 \mu\text{m}$ よりも厚いと十分な発光出力が得られない傾向にある。これは、窒化ガリウム系化合物半導体にしか見られない傾向である。図4は、図1に示す構造の発光素子の発光層である第2の半導体層14を $n$ 型不純物をドーピングした $\text{In}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}$ により形成した場合、その第2の半導体層14の膜厚と、得られる発光素子の相対発光強度との関係を示すグラフ図である。図4に示されているように、本発明の発光素子において、発光層である第2の半導体層14の膜厚を変化させることにより、発光強度が変化する。特にその膜厚が $0.5 \mu\text{m}$ を超えると急激に低下する傾向にある。従って、第2の半導体層14の膜厚は、得られる発光素子が $90\%$ 以上の相対発光強度を有するように、 $10$ オングストロームないし $0.5 \mu\text{m}$ の範囲とすることが好ましい。なお、第2の半導体層14を多層膜とした場合においても、同様の結果が得られた。

【0032】本発明の発光素子では、 $n$ 型不純物をドーピングした $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 層を発光層としたダブルヘテロ構造の半導体積層構造を有するため、従来のホモ接合構造の $\text{GaN}$ 系発光素子に比べて、発光出力が格段に向上す

る。しかし、従来のホモ接合構造のGa<sub>0.36</sub>N系発光素子では、p型Ga<sub>0.36</sub>N層が発光層であったが、本発明ではn型の第1の半導体層と、p型の第3の半導体層はクラッド層として作用し、In<sub>0.14</sub>Ga<sub>0.86</sub>N層が発光層として作用する。しかし、発光層にn型不純物がドーパされているので、発光電力の高い発光素子が実現される。

#### 【0033】

【実施例】以下、本発明をそのより具体的な例により説明する。これら例においては、有機金属気相成長法により各半導体層が形成されている。使用した反応装置は、反応容器内のサセプター上に載置された基板を加熱しながら、その基板に向かってキャリアガスと共に原料ガスを供給して窒化ガリウム系化合物半導体を成長させる機構を有するものを用いた。

#### 【0034】

##### 例1

まず、よく洗浄したサファイア基板を反応容器内のサセプターにセットし、反応容器内を水素で十分置換した後、水素を流しながら、基板の温度を1050℃まで上昇させ、20分間保持しサファイア基板のクリーニングを行う。

【0035】続いて、温度を510℃まで下げ、反応ガスとしてアンモニア(NH<sub>3</sub>) 4リットル/分と、TMG(トリメチルガリウム)を2.7×10<sup>-6</sup>モル/分、キャリアガスとして水素を2リットル/分の割合で、基板表面に流しながら、1分間保持して、サファイア基板上にGa<sub>0.36</sub>Nバッファ層を約200オングストロームの膜厚で成長させる。

【0036】バッファ層成長後、TMGのみの供給を停止し、温度を1030℃まで上昇させる。1030℃に達した後、同じく水素をキャリアガスとして用い、TMGを5.4×10<sup>-6</sup>モル/分、シランガスを2×10<sup>-6</sup>モル/分、およびアンモニアを4リットル/分で流して30分間成長させ、Siドープn型Ga<sub>0.36</sub>N層を2μm成長させる。

【0037】n型Ga<sub>0.36</sub>N層成長後、全原料ガスの供給を止め、温度を800℃にして、キャリアガスを窒素に切り替え、その窒素を2リットル/分の割合で、かつ原料ガスとしてTMGを2×10<sup>-6</sup>モル/分、TMI(トリメチルインジウム)を1×10<sup>-6</sup>モル/分、シランガスを2×10<sup>-6</sup>モル/分、およびアンモニアを4リットル/分で10分間流して、SiドープIn<sub>0.14</sub>Ga<sub>0.86</sub>N層を200オングストロームの厚さに成長させる。

【0038】SiドープIn<sub>0.14</sub>Ga<sub>0.86</sub>N層成長後、全原料ガスを止め、再び温度を1020℃まで上昇させ、TMGを5.4×10<sup>-6</sup>モル/分、Cp2Mg(シクロペンタジエニルマグネシウム)を3.6×10<sup>-6</sup>モル/分、およびアンモニアを4リットル/分の割合で流しながら、p型Ga<sub>0.36</sub>N層を0.8μmの厚さに成長させる。

【0039】p型Ga<sub>0.36</sub>N層成長後、基板を反応容器から取り出し、アニーリング装置にて窒素雰囲気中、700℃で20分間アニーリングを行い、最上層のp型Ga<sub>0.36</sub>N層をさらに低抵抗化する。

【0040】以上のようにして得られたウエハのp型Ga<sub>0.36</sub>N層、およびSiドープIn<sub>0.14</sub>Ga<sub>0.86</sub>N層の一部をエッチングにより取り除き、n型Ga<sub>0.36</sub>N層を露出させ、p型Ga<sub>0.36</sub>N層、およびn型Ga<sub>0.36</sub>N層にオーミック電極を設け、500μm角のチップにカットした後、実装に従い、発光ダイオードとしたところ、その発光出力は20mAにおいて120μWであり、ピーク波長は400nmであった。

#### 【0041】

##### 例2

例1において、Siドープn型In<sub>0.14</sub>Ga<sub>0.86</sub>N層を成長させた後、続いてTMIの流量を2×10<sup>-6</sup>モル/分に変えて、その上にSiドープIn<sub>0.25</sub>Ga<sub>0.75</sub>N層を50オングストローム成長させた。続いて、TMIの流量を1×10<sup>-6</sup>モル/分に変えて、SiドープIn<sub>0.14</sub>Ga<sub>0.86</sub>N層を200オングストローム成長させた。後は、実施例1と同様にして発光ダイオードとした。つまり、例1の発光層を、順にIn<sub>0.14</sub>Ga<sub>0.86</sub>N層200オングストローム、In<sub>0.25</sub>Ga<sub>0.75</sub>N層50オングストローム、In<sub>0.14</sub>Ga<sub>0.86</sub>N層200オングストロームの多層膜構造とした。この発光ダイオードの発光出力は20mAにおいて240μWであり、ピーク波長は420nmであった。

#### 【0042】

##### 例3

例1のバッファ層を成長させる工程において、TMGの代わりにTMAガスを同量で流し、600℃の温度で、サファイア基板上に、AlNよりなるバッファ層を500オングストロームの膜厚で成長させる他は、実施例1と同様にして発光ダイオードを得た。この発光ダイオードの出力は20mAで80μWあり、Ga<sub>0.36</sub>Nよりなるバッファ層に比べてやや出力は低下したが、従来のホモ接合発光ダイオードの出力に比べると約1.6倍であった。

#### 【0043】

##### 例4

例2において、バッファ層を例3のごとくAlNとする他は実施例2と同様にしてInGa<sub>0.36</sub>Nの多層膜を有する発光ダイオードとした。この発光ダイオードも発光出力は20mAにおいて200μWであり、ピーク波長420nmであった。

#### 【0044】

##### 例5

例1のSiドープn型Ga<sub>0.36</sub>N層を成長させる工程において、1030℃で、同じく水素をキャリアガスとして、

TMGを5.4×10<sup>-6</sup>モル/分と、TMAを6×10<sup>-6</sup>

## 11

モル/分と、シランガスを $2 \times 10^{-3}$ モル/分、アンモニアを4リットル/分で流して30分間成長させ、Siドープn型Ga $0.9$ A $10.1$ N層を $2 \mu\text{m}$ 成長させる。

【0045】次にこのSiドープn型Ga $0.9$ A $10.1$ N層の上に、例1と同様にしてSiドープIn $0.14$ Ga $0.86$ N層を200オングストローム成長させた後、原料ガスを止め、再び温度を1020℃まで上昇させ、TMGを $5.4 \times 10^{-3}$ モル/分と、TMAを $6 \times 10^{-3}$ モル/分と、Cp2Mg（シクロペンタジエニルマグネシウム）を $3.6 \times 10^{-3}$ モル/分、アンモニアを4リットル/分で流しながら、Mgドープp型Ga $0.9$ A $10.1$ N層を $0.8 \mu\text{m}$ 成長させる。

【0046】以上のようにして、基板の上に、Ga $0.9$ A $10.1$ Nパッファ層と、Siドープn型Ga $0.9$ A $10.1$ N層と、SiドープIn $0.14$ Ga $0.86$ N層と、Mgドープp型Ga $0.9$ A $10.1$ N層とを順に積層したウェハーを、実施例1と同様にしてアニリングした後、発光ダイオードとしたところ、発光出力は20mAにおいて120 $\mu\text{W}$ であり、ピーク波長は400nmと例1と同一であった。

【0047】

## 例6

実施例1のパッファ層を成長する際、510℃において、反応ガスとしてアンモニア（NH $3$ ）4リットル/分と、TMG（トリメチルガリウム）を $2.7 \times 10^{-3}$ モル/分と、TMAを $3 \times 10^{-3}$ モル/分とを流し、サファイア基板上にGa $0.9$ A $10.1$ Nパッファ層を約200オングストロームの膜厚で成長させる。

【0048】次にそのパッファ層の上に例5と同様にしてパッファ層と同一組成を有するSiドープn型Ga $0.9$ A $10.1$ N層を $2 \mu\text{m}$ 成長させる。

【0049】次にSiドープn型Ga $0.9$ A $10.1$ N層の上に、例2と同様にして、SiドープIn $0.14$ Ga $0.86$ N層200オングストロームと、SiドープIn $0.25$ Ga $0.75$ N層50オングストロームと、SiドープIn $0.14$ Ga $0.86$ N層200オングストロームを順に積層し多層膜とする。

【0050】さらにその多層膜の上に実施例5と同様にしてp型Ga $0.9$ A $10.1$ N層を1 $\mu\text{m}$ の膜厚で成長させる他は、同様にして発光ダイオードとしたところ、この発光ダイオードの発光出力は20mAにおいて210 $\mu\text{W}$ 、ピーク波長は420nmであった。

【0051】

比較例

## 12

例1のIn $0.14$ Ga $0.86$ N層を成長させた他は実施例1と同様にして、ホモ接合Ga $0.9$ A $10.1$ N層を導いた。この発光ダイオードの発光出力は、20mAで50 $\mu\text{W}$ しかなく、ピーク波長は430nmであった。

【0052】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の青色発光素子は、その構造を窒化ガリウム系化合物半導体を利用したダブルヘテロ構造としているため、発光効率が高い半導体発光デバイスを得ることができる。また、従来のホモ接合の発光素子は、p型Ga $0.9$ A $10.1$ N層のZn、Mg等によって作られる深い発光センターを介して発光するため、発光ピークの半値幅がおおよそ60nmぐらゐり、非常に広い。一方、本発明のダブルヘテロ構造の発光素子は、n型不純物をドープしたInGa $0.86$ N層のバンド間発光を利用するので半値幅が狭く、おおよそ25nmであり、ホモ接合の発光素子の半分以下である。このため非常に色純度が高い。

【0053】さらに、従来のp型Ga $0.9$ A $10.1$ N層を用いたホモ接合構造の発光素子は、その発光色がp型Ga $0.9$ A $10.1$ N層にドープされた不純物の種類、量等によって変化するため、安定性に乏しいが、本発明の発光素子は発光層であるInGa $0.86$ N層のInのモル比を変えることにより、発光色をそれに応じて変えることができるため、安定して信頼性に優れた半導体発光デバイスが得られる。

【0054】なお、以上の説明は主として発光ダイオードに関するものであるが、本発明はレーザダイオードにも適用でき、その産業上の利用価値は非常に大きい。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の半導体発光素子の一構造を示す模式断面図。

【図2】 本発明の半導体発光素子の他の構造を示す模式断面図。

【図3】 従来の窒化ガリウム系化合物半導体発光素子の一構造を示す模式断面図。

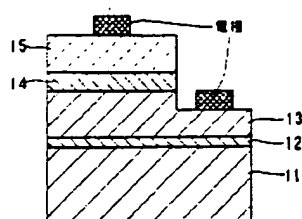
【図4】 本発明の半導体発光素子に係る発光層の膜厚、発光素子の相対発光強度との関係を示す図。

【符号の説明】

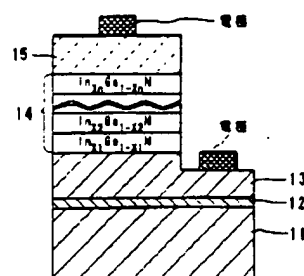
- 11・・・基板
- 12・・・Ga $0.9$ A $10.1$ Nパッファ層
- 13・・・第1の半導体層
- 14・・・第2の半導体層
- 15・・・第3の半導体層



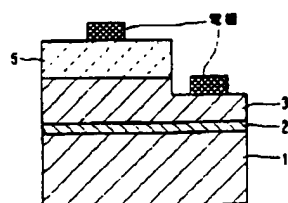
【図1】



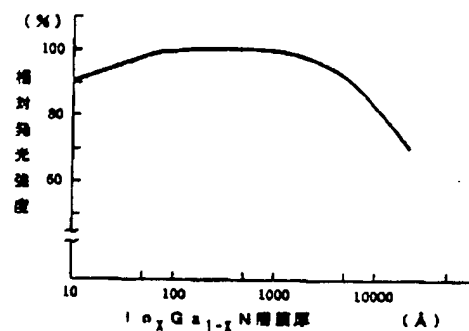
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

- (56) 参考文献 特開 昭59-228776 (J P, A)  
 特開 平4-68579 (J P, A)  
 特開 平3-203388 (J P, A)  
 特開 平3-218625 (J P, A)  
 特開 昭64-17484 (J P, A)  
 特開 平2-229475 (J P, A)

- (58) 調査した分野(Int. Cl.<sup>8</sup>, DB名)  
 H01L 33/00  
 H01S 3/18  
 J I C S T ファイル (J O I S)